

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-39737
(P2000-39737A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08
B 2 2 F	1/02	B 2 2 F	1/02
		G 0 3 G	9/08
			3 9 1
			2 H 0 0 5
			B 4 K 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-205579

(22) 出願日 平成10年7月21日 (1998.7.21)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 串野 光雄
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 松本 誠
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(74) 代理人 100072349
弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆金属粒子およびこれを用いた電子写真用トナー

(57) 【要約】

【課題】 被覆層の均一性および安定性に優れた被覆金属微粒子であって、電子写真用トナーとして応用した場合に、長期間にわたって安定した帯電量を示すことができ、再現性の高い、高品質の金属導体パターンを形成できる被覆金属微粒子を提供する。

【解決手段】 金属製核粒子とその外表面を被覆する高分子被覆層を有してなり、前記高分子被覆層を構成する高分子化合物が金属製核粒子表面に化学的に結合していることを特徴とする被覆金属微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属製核粒子とその外表面を被覆する高分子被覆層を有してなり、前記高分子被覆層を構成する高分子化合物が金属製核粒子表面に化学的に結合していることを特徴とする被覆金属微粒子。

【請求項2】 前記金属製核粒子をメルカプト化合物で処理し、この処理金属核粒子を、前記高分子化合物またはその単量体もしくはオリゴマーと混合処理することで得られるものである請求項1に記載の被覆金属微粒子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の被覆金属微粒子を用いてなることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項4】 請求項3に記載の電子写真用トナーを用いた電子写真現像により、基材表面上に前記電子写真用トナーを所定パターンに付着させた後、加熱処理して、前記トナーを構成する被覆金属微粒子中に含まれる高分子化合物成分を除去することにより、基材表面上に金属パターンを形成することを特徴とする金属パターン形成方法。

【請求項5】 前記基材がセラミックのグリーンシートであり、また前記加熱処理が、当該グリーンシートの加熱焼結の際に行われるものである請求項4に記載の金属パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術の分野】本発明は高分子被覆金属粒子およびこれを用いた電子写真用トナーに関するものである。特に、本発明は、電気回路配線、あるいはセラミックス焼結体上への金属模様形成等を電子写真法により形成する場合に使用するトナーとして用いることができる高分子被覆金属粒子に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来、プリント配線板は、銅等の導体箔を張ったフェノール樹脂等の基材上に、感光材を塗布し、当該感光材を所定のパターンに露光、焼付の後、エッチングを行うという光学写真製版技術を用いることにより作製されていた。

【0003】しかしながら、このような光学写真製版技術による配線板の作製は、工程数自体が多く、また後の廃液処理が厄介なエッチング工程や洗浄工程を含むものであるため問題であった。

【0004】また、半導体集積回路、電子部品等の電極ないし導体配線は、「厚膜ペースト」と呼ばれるものをスクリーン印刷、焼成して作製することが従来一般的に行われている。この厚膜ペーストは、ホウケイ酸鉛ガラス等のガラス微粒子とAu、Pt、Pd・Ag、Pt・Ag、Cu、Niなどの金属微粉末とを適当な比に混合し、これを有機バインダ、可塑剤、溶剤等からなるベヒクルへ分散させたものである。

【0005】しかしながら、このような厚膜ペーストの調製にあたっては高粘度下に高い剪断力が付加される

が、凝集した微粒子状の金属粉は容易には一次粒子には解離せず分散性が不十分なものとなる。このような金属微粒子の不均一な分散性を有するペーストを印刷後、焼成しても、緻密で表面の平滑な金属膜とはならず、また本来金属粉の粒径に依存する焼結温度特性が凝集粒子の影響で大きく変動しバラツキが生じてしまい、適正な焼結温度による金属膜の形成が困難となり、金属膜の電気的特性が設定値よりも低下したり、金属膜の機械的強度の低下、あるいは基材と当該金属膜との接合強度の低下等が生じ問題であった。

【0006】また近年、前記したような光学写真製版によるプリント配線板の製造に代わるものとして、電子写真技術を利用することにより、問題となるエッチング工程や洗浄工程を含まない乾式法、すなわち、露光、現像、転写の3工程でプリント回路配線パターンを形成する技術も提唱されている（化学総説、No. 48（1985）、「超微粒子—科学と応用」、日本化学会編、（株）学会出版センター発行、第149頁）。

【0007】これは、まず感光板上の電子写真感光層を帯電させておき、回路原板を照射、露光して静電気帯電により感光層上にこの光像を形成し、そして電子写真現像法により、この光像部にトナーを付着させ導体パターンを形成する。用いられるトナーには、粒径3～10 μ mのPb、Snまたはこれらの合金とポリスチロールやアセチルセルロースのような熱可塑性樹脂粉末との混合物が使用される。その後、ベークライトあるいはアクリル樹脂などの基板に熱可塑性樹脂をコートしたプリント基板を、前記導体パターンを表面に形成してなる感光板に密着して加熱し、これによってトナーをプリント基板へ転写、定着することで回路製作を終了するものである。

【0008】しかしながら、このような方法に用いられるトナーは、従来上記したように金属微粒子と熱可塑性樹脂とを単純に混合し粉碎したものであるため、トナー粒子中における金属微粒子の分散性のバラツキが大きく、このようなトナー粒子を定着させたことにより形成される導体回路の電気的特性が満足できるレベルのものとはならない虞れがあった。また、トナー粒子表面部における熱可塑性樹脂の存在量、金属粒子の露出の有無等にも大きなバラツキが生じるため、電子写真法におけるトナーの帯電特性も十分なものとならず、画像の再現性、解像度等にも問題を生じるものであり、さらに、金属粒子と熱可塑性樹脂は物理的に付着しているのみであるために、トナー粒子の機械的強度も十分ではなく、移送時あるいは摩擦帯電時等において、金属粒子と熱可塑性樹脂とが分離してしまいさらに特性を劣化させてしまうといった虞れもあった。

【0009】さらに特開平8-259844号公報には、金属粉体と、有機チオール、ラジカル反応性化合物および付加反応性化合物から選ばれてなる少なくとも1

種の改質物質とを、金属粒子に新生面が出現する摩砕条件下に混合してメカノケミカル反応を行わせて得られた改質金属粉体が開示され、これをバインダーと混合して上記したような厚膜ペーストを製造することが提案されている。このようにメカノケミカル反応により金属粒子表面に改質物質を結合させ、金属粒子の凝集性、分散性を改良することで、厚膜ペーストにおける金属粒子の均一分散性を図ろうとするものである。

【0010】また、特開平9-278598号には、アルカリハライド結晶等の表面に真空蒸着によって作製した粒径1~200nm程度の多重双晶金属超微粒子をアルカンチオール等の金属表面への吸着基を有する有機物の溶液に混合することによって金属表面の表面にミセル状に有機物の分子鎖が結合したミセル型金属微粒子が開示されている。

【0011】特開平8-259844号および特開平9-278598号に示されるように、金属粒子の表面を有機化合物で改質すれば、バインダーあるいは水溶液などといった各種マトリックス中における金属微粒子の分散性は改善できるものの、長時間にわたる安定した分散性は期待できず、またこのように有機化合物による改質は、金属微粒子の電気的特性等のその他の物性までを大きく改質するものではなかった。さらに、樹脂等のマトリックスに対する分散性が改善されたとしても、例えば、金属微粒子表面に樹脂等を被覆する場合といった比較的少量の物質の均一かつ安定した付着性が課題となる場合においては、上記したような金属微粒子表面の改質のみでは、満足できる結果が得られないものであった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記従来技術における課題を解決してなる新規な改質金属微粒子を提供することを目的とする。本発明はまた、被覆層の均一性および安定性に優れた被覆金属微粒子を提供することを目的とする。本発明はさらに、長期間にわたって安定した帯電量を示すことができ、再現性の高い、高品質の画像パターンを形成できる電気写真用トナーを提供することを目的とする。本発明はさらに、回路配線等の導体パターンの形成に有用な電気写真用トナーを提供することを課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記諸目的を達成する本発明は、金属製核粒子とその外表面を被覆する高分子被覆層を有してなり、前記高分子被覆層を構成する高分子化合物が金属製核粒子表面に化学的に結合していることを特徴とする被覆金属微粒子である。

【0014】本発明はさらに、前記金属製核粒子をメルカプト化合物で処理し、この処理金属核粒子を、前記高分子またはその単量体もしくはオリゴマーと混合処理することで得られるものである上記に記載の被覆金属微粒子を示すものである。

【0015】上記諸目的を達成する本発明はまた、上記の本発明に係る被覆金属微粒子を用いてなることを特徴とする電子写真用トナーである。

【0016】本発明はさらに、上記した本発明に係る電子写真用トナーを用い、電子写真現像により、基材表面上に前記電子写真用トナーを所定パターンに付着させた後、加熱処理して、前記トナーを構成する被覆金属粒子中に含まれる高分子化合物成分を除去することにより、基材表面上に金属パターンを形成することを特徴とする金属パターン形成方法を示すものである。

【0017】本発明はまた、前記基材がセラミックのグリーンシートであり、また前記加熱処理が、当該グリーンシートの加熱焼結の際に行われるものである金属パターン形成方法を示すものである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明を実施形態に基づき詳細に説明する。本発明に係る高分子被覆金属微粒子は、金属製核粒子とその外表面を被覆する高分子被覆層を有してなり、前記高分子被覆層を構成する高分子が金属製核粒子表面に化学的に結合していることを特徴とするものである。

【0019】このため、本発明に係る高分子被覆金属微粒子は、有機溶剤あるいは樹脂等との親和性が高く分散が容易であり、また被覆高分子の量を制御することで電気抵抗等の電気的特性の制御が可能であり、さらに被覆高分子は金属製核粒子と化学結合しているため、過酷な分散等の処理にも耐えうる機械的強度を有しており、金属微粒子を使用するあらゆる分野において有用に使用できるものである。

【0020】本発明の高分子被覆金属微粒子を製造するにおいて使用される金属核粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、金、白金、パラジウム、銀、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム等の貴金属およびこれらの貴金属を50%以上含有する貴金属合金、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、鉛、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、アンチモン、タングステン等の単金属、およびこれらの貴金属と単金属の合金などが挙げられる。

【0021】なお、後述するように本発明に係る高分子被覆金属微粒子を電子写真用トナーとして使用し、回路配線等の導体パターンを形成しようとする場合には、金属微粒子としては、銅、ニッケル、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、モリブデン、タングステン等の金属状態で良電気伝導性を示す物質を用いることが望ましく、このうち特に銅が、酸化・還元が容易であり、かつ後述するようなメルカプト化合物との反応性（錯体形成）も良好であり最終的に高分子に対して化学結合させることが容易であることから望ましい。

【0022】なお、一成分系トナーとしようとする場合

には、鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性を示す金属あるいはこれらの金属の合金を用いることが好ましい。

【0023】このような金属核粒子の粒径としては、最終的に得られる高分子被覆金属微粒子の用途等によっても左右されるものであるために、特に限定されるものではないが、体積平均粒径が0.1～500 μ m、より好ましくは1～50 μ m程度であることが望ましい。また、各粒子が均一で粒径分布がシャープなもの、具体的には例えば、数平均粒子径/体積平均粒子径の値が1～3といった特性を示すものが望ましい。

【0024】なお金属製核粒子は、最終的に得られる被覆金属微粒子1個当たり、通常は1個であるが、必要に応じて複数個とすることもできる。このように最終粒子1個当たりに核粒子を複数個用いる態様においては、例えば、後述するような高分子化合物による核粒子の被覆処理を施す前あるいは処理中に、微粒子を適当な大きさの粒子に凝集させ、得られた凝集粒子をそのまま高分子化合物処理するような条件で行えば良い。

【0025】また、このような金属製核粒子は、後述するようなメルカプト化合物等での処理に先立ち、必要に応じて表面酸化層を除去する処理を行い、メルカプト化合物の化学結合ないし錯体形成が生じやすいような状態とすることができる。

【0026】このような金属製核粒子表面に、高分子化合物を化学結合させて被覆層を形成するためには、まず、金属と錯体形成を行う化合物、例えば、後述するようなメルカプト化合物を利用して、金属製核粒子表面に、高分子化合物と反応性または親和性を有する官能基ないしは構造体を導入し、この導入された官能基ないし構造体と高分子化合物との反応性、親和性を利用して、この高分子化合物を金属製核粒子表面に結合させるものである。なお、メルカプト化合物以外にも、例えば、各種シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等の化合物を用い金属核表面に高分子化合物と化学結合可能な官能基、構造体を導入することも可能である。

【0027】本発明において用いることのできるメルカプト化合物としては、金属製核粒子表面と化学結合（錯体形成）可能なチオール基を少なくとも1つ有し、かつ後述するような高分子化合物と、反応性ないしは親和性を有する官能基ないしは構造体を有するもの、特に多官能メルカプト化合物であれば、特に限定されるものではないが、例えば、1,6-ジメチルメルカプトヘキサン、ジメルカプトジエチルエーテル、1,5-または2,7-ジメルカプトナフタレン、2,2-ジメルカプトジエチルスルフィド、2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-フェニルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-アニリノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-ジフェニルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジ

ン、2-ベンジルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-オクチルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-アリルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-モルホリノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-メ-ブチルフェニルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-(p-メチルアミノ)アニリノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-オクタデシルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-フェニルエチルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-フェニルベンジルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-ナフトキシ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-チオグリコール-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン、2,4,6-トリメルカプト-S-トリアジン、1,4-ジメルカプト-2,3-ブタンジオール、2,5-ジメルカプト-1,3,5-チアジアゾール、3,4-ジメルカプトトルエン等の多価メルカプト化合物あるいはこれらのアルカリ金属塩または、アルカリ土類金属塩、もしくは2,4-ジシクロヘキシルアミノ-6-メルカプト-S-トリアジン、2,4-ジフェノキシ-6-メルカプト-S-トリアジン、2,4-ジエトキシ-6-メルカプト-S-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-メルカプト-S-トリアジン、2-アニリノ-4-ジフェニルアミノ-6-メルカプト-S-トリアジン、2-アニリノ-4-オクタデシルアミノ-6-メルカプト-S-トリアジン、2-アニリノ-4-フェノキシ-6-メルカプト-S-トリアジン、2-アニリノ-4-ナフトキシ-6-メルカプト-S-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4-ナフトキシ-6-メルカプト-S-トリアジン等のモノメルカプト化合物が挙げられる。このうち好ましくは、置換チオール基を有するトリアジン系化合物であり、特に2つないし3つの置換チオール基を有するトリアジン系化合物である。

【0028】このようなメルカプト化合物を使用する場合における金属製核粒子に対する添加量としては、金属製核粒子100重量部に対して0.0001～20重量部、好ましくは、0.001～10重量部である。

【0029】金属製核粒子とメルカプト化合物との反応は、例えば、上記したようなメルカプト化合物を所定量を含む溶液中に金属製核粒子を分散させ、金属微粒子表面でメルカプト化合物を化学結合（錯体形成）するように、所定時間攪拌混合することで行われる。

【0030】このようにしてメルカプト化合物で処理された金属製核微粒子に、高分子化合物を被覆する方法としては、金属製核微粒子表面に結合した当該メルカプト化合物の有する官能基との反応性を利用する方法と、当該メルカプト化合物との親和性を利用する方法がある。

高分子化合物での被覆処理は、例えば、当該メルカプト化合物と反応性あるいは親和性を有する物質を含む溶液に、前記したようにメルカプト化合物で処理された金属微粒子を分散させ、反応または親和性を利用し金属製核粒子表面に高分子化合物を結合及び沈積させ、金属核微粒子を高分子化合物で均一に被覆することで行われる。

【0031】なお、メルカプト化合物の有する官能基との反応性を利用し高分子化合物を化学結合させて被覆する方法が最も効率の良い方法である。

【0032】本発明の被覆金属微粒子を得るにおいて用いられる高分子としては、上記したように金属製核粒子をメルカプト化合物等で処理した結果金属製核粒子表面に導入された官能基ないしは構造体と、反応性あるいは親和性を有するものである必要がある。当該官能基ないし構造体としては、例えば多価メルカプト化合物を用いた場合にあっては、金属製核粒子との化学結合に関与したチオール基とは別位に位置していたチオール基が主たるものであるが、その他の置換基、官能基、原子団を対象とすることもできる。またモノメルカプト化合物を用いた場合にあっては、当該化合物が有していたチオール基以外の置換基、官能基、原子団が対象となる。

【0033】例えば、金属製核粒子をメルカプト化合物で処理した結果金属製核粒子表面に導入された官能基としてチオール基を有する態様においては、例えば、チオール基とエポキシ基、オキサドリン基との開環付加反応、チオール基とハロゲン基との置換反応、チオール基の不飽和結合に対する架橋反応、過酸化物によるエチレン基からの水素引き抜き反応によって生じたラジカルに対するチオール基の結合反応、チオール基とカルボキシル基とのエステル化反応などを高分子化合物と金属製核粒子との化学結合に用いることが可能であるため、使用され得る高分子化合物としては、具体的には例えば、分子内に1個以上のエポキシ基あるいはオキサドリン基を有するポリマー；塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のポリマー、塩素化ポリオレフィン、ポリ4-弗化エチレン等のハロゲン基含有ポリマー；酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエン、イソプレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル等のホモポリマーまたはコポリマー；フッ素ゴム、塩化ゴム、クロロブレンゴム、エピクリルヒドリンゴム、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、スチレン・イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、イソブレンゴム、天然ゴムなどのゴムないしエラストマー、その他アクリル系樹脂、テレフタル酸樹脂、不飽和ポリエステルなどが例示できる。

【0034】また最終的に金属製核粒子に化学結合した高分子化合物が形成できれば、反応時においては単量体、あるいはオリゴマー等を用いることも可能である。

【0035】また、上記したようにメルカプト化合物等

で処理した金属製核粒子と、このような処理によって金属製核粒子表面に導入された官能基と反応性を有する高分子とを反応させる際に、反応を促進する目的で、加熱あるいは反応促進剤を添加することも可能である。

【0036】反応促進剤としては、当該官能基がチオール基である場合、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等の酸受容体、ホリオキシエチレン、アミン、四級アンモニウム塩、ベンゾチアゾールスルフィド、スルミンアミド、過酸化ベンゾイル、クメンパーオキシド等の過酸化物等を適宜用いることができる。

【0037】本発明に係る被覆金属微粒子において、このようにして、金属製核粒子に化学的に結合してなる高分子化合物よりなる被覆層の厚さとしては、特に限定されるものではないが、 $0.1 \sim 50 \mu m$ 、より好ましくは $0.3 \sim 30 \mu m$ 程度が適当である。なお、この被覆層の厚さ、すなわち高分子化合物の量を制御することで電気抵抗の制御が可能である。

【0038】本発明に係る被覆金属微粒子は、上記したように各種の媒体に対して親和性が高く分散が容易であり、金属の有する電気抵抗の制御が可能であり、また機械的強度等の物性においても優れるものであるため各種の分野において有用に使用できるが、例えば、半導体集積回路、配線基板等に形成される電極、配線といった導体パターン、あるいは装飾板表面に形成される金属模様パターン等を、電子写真法を応用して形成する場合におけるトナー粒子として特に好適に使用することができる。

【0039】上記したようにして調製された被覆金属微粒子は、このようなトナー粒子としてそのまま用いることが可能であるが、必要に応じて、電荷制御剤、流動化剤、等の添加剤を被覆高分子層に外添ないしは内添して配合することが可能である。

【0040】電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン、モノアゾ染料、亜鉛、ヘキサデシルサクシネート、ナフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、 N,N -テトラメチルジアミンベンゾフェノン、 N,N -テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体等が例示できる。

【0041】また、流動化剤としては、例えば、コロイダルシリカ、疎水性シリカ、疎水性チタニア、疎水性ジルコニア、タルク等の無機微粒子、その他、ポリスチレンビーズ、(メタ)アクリル樹脂ビーズ等の有機微粒子などが用いられ得る。

【0042】また場合によっては、さらに各種公知の着色剤を配合することも可能である。

【0043】さらに、トナーにより所望パターンを形成される基板として、後述するようにセラミックグリーンシート、あるいは焼結セラミックシート等を用い、トナーの定着後にさらに加熱してトナー中に含まれる有

機成分(高分子化合物)を除去する態様においては、このような有機成分除去後におけるトナーの金属成分(金属製核粒子)のセラミックスに対する被着性を高める観点から、トナーに、必要に応じて、 $PbO-SiO_2-B_2O_3$ 、 $PbO-SiO_2-Al_2O_3-ZnOPbO-ZnO-B_2O_3$ などといったガラス成分を配しておくこともできる。

【0044】また、このようなトナーとして使用する場合には、特に限定されるものではないが、表面抵抗値を $10^{11} \sim 10^{13} \Omega/\square$ 程度とすることが好ましい。

【0045】本発明に係る電子写真用トナーを用いた金属パターンの形成方法は、通常の電子写真法と同様に露光、現像、転写の工程を経て行われる。すなわち、感光板上の電子写真感光層を帯電させておき、所望パターンの原板を照射、露光して静電気帯電により感光層上にこの光像(静電潜像)を形成し、そして電子写真現像法により、この光像部にトナーを付着させ感光層上にトナーの可視画像を形成(現像)する。その後、基板を、前記可視画像を表面に形成してなる感光板に密着して加熱し、これによってトナーを基板へ転写、定着する。

【0046】このようにして基板上に定着された所定パターンの定着画像は、そのままでも導電性ないしは金属光沢性を示すものであり、基板が例えば耐熱性に劣る樹脂材等により構成されている場合には、このまま処理を完了しても良いが、基板上により安定に定着し優れた導電性を発揮する金属層とするためには、さらに加熱処理して、前記トナーを構成する被覆金属微粒子中に含まれる高分子化合物成分を分解ないし燃焼除去するとともに、金属微粒子同士を融着させる処理を行うことが望ましい。このような加熱処理における温度は、被覆金属微粒子に使用された金属種の種類、あるいは使用される基板の種類等によっても左右されるため一概には規定できないが、例えば、金属製核粒子としてCu、Ni、Ag等を使用した場合には、 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 程度の温度、またAu、Pt、Pd、Ru、Mo、W等を使用した場合は、 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の温度である。

【0047】本発明の金属パターンの形成方法において基板としては、セラミックスグリーンシート、すなわち、未焼結のセラミックスシートを用いることができる。

【0048】セラミックスグリーンシートは、セラミックス微粉末を高分子バインダーと共に混合してシート状に成形したものであり、加熱処理することにより焼成・焼結して硬質のセラミックスシートとなるものである。セラミックスグリーンシートの構成素材としては特に限定されるものではないが、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、ムライト、ホルステライト、コージェライト等の酸化物や複合酸化物、ガラス等の非晶質物質、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒化物、ステンレス、ステライト等の金属もしくは合金等からなる無機質粉末あ

るいは無機質混合粉末を主抗生剤量とし、これに(メタ)アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ウレタン系樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、ワックス等の単独あるいは混合物からなるバインダーを配合して形成されるものである。

【0049】グリーンシートの製法も特に限定されるものではなく、例えば、上記のような無機質粉末とバインダーを溶剤と共にボールミル等により均一に混合して得られるスラリーを押し出し成形等によってシート状に成形し、あるいは高分子フィルム等の上にキャストイングしてから乾燥することによって得られるものであり、この際必要に応じて、焼結助剤、解膠剤、可塑剤、滑剤や消泡剤等を添加することも可能である。

【0050】このようなセラミックスグリーンシートを基板として用いる場合には、上記したように電子写真法により基板上に所定パターンに本発明に係るトナーを定着した後、当該基板、すなわち、セラミックスグリーンシートを加熱焼結する際に、同時に定着トナー中に含まれていた有機成分(高分子化合物)も分解ないし燃焼除去され所望の金属パターンないし導体パターンが形成される。

【0051】なお、本発明に係るトナーとなる被覆金属微粒子の金属製核粒子として、例えば、金、銅、パラジウム、金などを用いた場合には、導体抵抗の極めて低い金属パターンが得られることが期待できるが、この場合には基板となるセラミックスグリーンシートとして焼結温度が比較的低いものを組み合わせて用いることが、焼結時における金属の過度の溶融による所望パターンの変形等を防止する上で望まれる。

【0052】このような低温焼結可能なセラミックスとしては、例えば、アルミナとホウケイ酸系結晶化ガラスからなるガラスセラミックス、 $BaSn(BO_3)_2$ などが例示されるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0053】なお、本発明の金属パターンの形成方法において基板としては、このようなセラミックスグリーンシートに限られず、例えば、焼結セラミックスシート、各種樹脂基板、その他各種のものを用いることができる。

【0054】本発明の金属パターンの形成方法は、各種の用途に使用されることができ、例えば、上記したようなセラミックスグリーンシートを基板として用いたセラミック積層法による集積回路製造における導体形成、焼結セラミックスシートを用いた集積回路製造における導体形成、各種ICないしLSIパッケージ製造における導体形成、各種素子表面への電極ないし配線パターン形成などといった電子部品製造分野、あるいは各種基板上への金属模様の形成などといった装飾品製造分野などにおいて好適に用いることが可能である。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何らに限定されるものではない。なお、以下の記載において、各成分の量(部)はすべて重量部である。

【0056】実施例1

体積平均粒子径 $6\mu\text{m}$ の銅粒子100部を、1%硫酸水溶液50部、脱イオン水100部からなる水溶液に入れ、均一攪拌しながら30分間処理した。

【0057】次いで、銅粒子を沈降させ硫酸水溶液を除去し、銅粒子を十分水洗し、最後にメタノールで洗浄した。

【0058】この銅粒子に2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジンの1%メタノール溶液300部を添加し、均一攪拌しながら常温(25℃+5℃)で3時間反応を行った。

【0059】未反応の2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジンをメタノールで洗浄除去し、最後にトルエンで洗浄した。メルカプト化合物で処理された銅粒子に、オキサゾリン基含有アクリル系ポリマー(イソプロペニルオキサゾリン/メチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート=20/60/20、 $M_w=15,000$)の25%トルエン溶液40部、トルエン150部を添加し、均一攪拌しながら常温で5時間反応を行った。

【0060】未反応のポリマーをトルエンで洗浄除去し、最後にメタノールで洗浄した後、50℃の熱風乾燥器で24時間乾燥して、銅粒子(1)を得た。

【0061】得られた銅粒子(1)のポリマー被覆量を島津熱分析システムDTA-50(高感度TG)(島津製作所製)で測定した結果、ポリマー被覆量は5.9%であった。

【0062】また銅粒子(1)の平均粒子径をコールターマルチサイザーli(コールター社製)で測定した結果、体積平均粒子径 $6.8\mu\text{m}$ であった。

【0063】実施例2

実施例1と同様の方法で得たポリマーで被覆された銅粒子100部に帯電制御剤カヤチャージN-1(日本化薬製)3部を溶解したメタノール15部を添加し、乳鉢で混練しながら、メタノールを蒸発させ電荷制御剤を銅粒子に均一に固着させた。

【0064】この様にして得た銅粒子(2)をアースされた金属容器に表面を平滑になるように入れ、コロナチャージで強制帯電させ表面電位の変化を5分間測定した結果、その帯電保持率は94%と非常に良好であった。

【0065】シリコンコートフェライトキャリア20部に銅粒子(2)1部を手振り混合しブローオフ法で帯電量を測定した結果、 $8\mu\text{C/g}$ であった。

【0066】この銅粒子(2)をトナーとして用い、市販の複写機で、A4サイズ、厚さ $25\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートに画像を形成させた。

【0067】このセラミックグリーンシートを還元雰囲気下で0.5℃/分で900℃まで昇温し、同温度で2時間保持して焼成・焼結した結果、焼結されたセラミックシート上には銅が主成分の画像が強固に固着されていた。

【0068】そして、この画像の連続してつながっている任意の部位で電気の導通が確認された。

【0069】比較例1

実施例1において、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジンでの処理を行わない以外は実施例1と同様の方法で銅粒子(C1)を得た。

【0070】得られた銅粒子(C1)を実施例1と同様の評価を行った結果、SEM写真ではポリマーで被覆された銅粒子はほとんど認められなかった。

【0071】また、ポリマーの被覆量は0.3%であり、実施例2と同様に帯電保持率を測定した結果、8.4%の保持率であった。

【0072】比較例2

実施例1のオキサゾリン基含有アクリル系ポリマーを添加しない以外は実施例1と同様の方法で銅粒子(C2)を得た。

【0073】得られた銅粒子(C2)を実施例1と同様の評価を行った結果、SEM写真ではポリマーで被覆された銅粒子はほとんど認められなかった。

【0074】また、ポリマーの被覆量は0.1%であり、実施例2と同様に帯電保持率を測定した結果、9.1%の保持率であった。

【0075】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る被覆金属微粒子は、有機溶剤あるいは樹脂等との親和性が高く分散が容易であり、また被覆高分子の量を制御することで電気抵抗等の電気的特性の制御が可能であり、さらに被覆高分子は金属製核粒子と化学結合しているため、過酷な分散等の処理にも耐えうる機械的強度を有しており、金属微粒子を使用するあらゆる分野において有用に使用できるものであり、特に、金属パターンないし導体パターンを形成するために電子写真法を応用した場合におけるトナーとして好適に用いることができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 森川 真美子
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

Fターム(参考) 2H005 AA06 CB06
4K018 BC29 BD10 KA26 KA32

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[A technical field] this invention relates to the toner for electrophotography which used macromolecule covering metal particles and this. Especially this invention relates to the macromolecule covering metal particles which can be used as a toner used when forming electrical circuit wiring or metal encaustic formation of a up to [a ceramic sintered compact] by the xerography.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the printed wired board applied sensitization material on substrates, such as phenol resin which stretched conductive foil, such as copper, and was produced by using the optical photoengraving-process technology of performing etching for the sensitization material concerned after exposure and printing at a predetermined pattern.

[0003] However, since the number of processes itself was a thing including many [and] next etching processes with troublesome waste fluid processing and washing processes, production of the patchboard by such optical photoengraving-process technology was a problem.

[0004] moreover, electrodes, such as a semiconductor integrated circuit and electronic parts, or a conductor -- generally it is performed conventionally that wiring screen-stencils, calcinate it and it produces what is called "thick film paste" This thick film paste mixes glass particles, such as HOUKEI acid lead glass, and metal impalpable powders, such as Au, Pt, Pd-Ag, Pt-Ag, and Cu, nickel, to a suitable ratio, and distributes this to the vehicle which consists of an organic binder, a plasticizer, a solvent, etc.

[0005] However, although high shearing force is added to the bottom of hyperviscosity in manufacture of such a thick film paste, easily, the metal powder of the shape of a condensed particle is not dissociated to a primary particle, but becomes what has inadequate dispersibility. Even if it calcinates after printing the paste which has the uneven dispersibility of such a metal particle Formation of the metal membrane by proper sintering temperature became difficult, the electrical property of a metal membrane fell rather than the set point, or the fall of the mechanical strength of a metal membrane or the fall of the bonding strength of a base material and the metal membrane concerned arose [the sintering temperature characteristic which is precise, and does not serve as a metal membrane with a smooth front face, and is originally dependent on the particle size of a metal powder was sharply changed under the influence of a floc, variation arose,], and it was a problem.

[0006] Moreover, the thing for which electrophotographic technology is used as what is replaced with manufacture of the printed wired board by optical photoengraving process which was described above in recent years, The technology which forms a printed circuit circuit pattern at three processes of the dry process which includes neither the etching process which poses a problem, nor a washing process, i.e., exposure, development, and an imprint is also advocated (a chemistry total theory, No.48 (1985), "ultrafine particle-science and application", the edited by Chemical Society of Japan, Japan Scientific Societies Press Issue, the 149th page).

[0007] This electrifies the electrophotography photosensitive layer on a sensitive plate first, irradiates

and exposes a circuit negative, forms this light figure on a photosensitive layer by static electricity electrification, and by the electrophotography developing-negatives method, makes a toner adhere to this light figure section, and forms a conductor pattern. The mixture of Pb with a particle size of 3-10 micrometers, Sn, or these alloys and thermoplastics powder like a polystyrol or an acetyl cellulose is used for the toner used. Then, the printed circuit board which carried out the coat of the thermoplastics to substrates, such as a bakelite or acrylic resin, is stuck to the sensitive plate which comes to form the aforementioned conductor pattern in a front face, and is heated, and circuit manufacture is ended by imprinting a toner to a printed circuit board and being established by this.

[0008] however, the conductor formed by the toner used for such a method having had the large variation in the dispersibility of the metal particle in a toner particle in order to mix simply and to grind a metal particle and thermoplastics, as conventionally described above, and having fixed such a toner particle -- the thing of level which can satisfy the electrical property of a circuit had a possibility that it might not become. Moreover, since big variation arises in the abundance of the thermoplastics in the toner particle surface section, the existence of exposure of metal particles, etc. The electrification property of the toner in a xerography does not become sufficient thing, either, but a problem is produced in the repeatability of a picture, resolution, etc., and further, since it was only having adhered physically, metal particles and thermoplastics had the mechanical strength of a toner particle, and a possibility of it not being enough, and metal particles and thermoplastics dissociating and degrading a property further in the time of a transfer or triboelectrification etc.

[0009] The reforming metal-powder object which mixed a metal-powder object and at least one sort of reforming matter which it comes to choose out of an organic thiol, a radical reactivity compound, and an addition-reaction nature compound under the grinding condition to which a new field appears in metal particles, was made to perform a mechanochemical reaction to JP,8-259844,A furthermore, and was acquired is indicated, and manufacturing a thick film paste which is mixed with a binder and described this above is proposed. Thus, the reforming matter tends to be combined with a metal-particles front face by the mechanochemical reaction, and it is going to plan uniform dispersibility of the metal particles in a thick film paste by improving the cohesiveness of metal particles, and dispersibility.

[0010] Moreover, the micell type metal particle which the chain of the organic substance combined in the shape of a micell on the surface of the surface of metal is indicated by JP,9-278598,A by mixing a multiplex twin crystal ultra-fine particle with a particle size of about 1-200nm produced with vacuum deposition on front faces, such as an alkali halide crystal, in the solution of the organic substance which has an adsorption machine to surfaces of metal, such as an alkane thiol.

[0011] Although the dispersibility of the metal particle in [various /, such as a binder or solution,] a matrix has improved if the front face of metal particles was reformed with the organic compound as shown in JP,8-259844,A and JP,9-278598,A, the stable dispersibility over between durability could not be expected, and reforming by the organic compound was not what reforms greatly even the physical properties of others, such as the electrical property of a metal particle, in this way. Furthermore, it was that from which a satisfying result is not obtained only in reforming of a metal particle front face which was described above when the homogeneity of comparatively little matter called the case where a resin etc. is covered on a metal particle front face, and the stable adhesion became a technical problem, for example, even if carried out by having improved the dispersibility over the matrix of a resin etc.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention aims at offering the new reforming metal particle which comes to solve the technical problem in the above-mentioned conventional technology. this invention aims at offering the covering metal particle excellent in the homogeneity of an enveloping layer, and stability again. this invention can show further the amount of electrifications stabilized over the long period of time, and aims at offering the toner for electric photographs which can form a quality picture pattern with high repeatability. this invention makes it a technical problem further to offer the toner for electric photographs useful to formation of conductor patterns, such as circuit wiring.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention which attains many above-mentioned purposes is a covering metal particle characterized by the high molecular compound which comes to have the macromolecule enveloping layer which covers a metal nuclear particle and its outside surface, and constitutes the aforementioned macromolecule enveloping layer having combined with the metal nuclear-particle front face chemically.

[0014] this invention processes the aforementioned metal nuclear particle by the mercapto compound further, and the covering metal particle of a publication is shown in the above which is what is obtained by carrying out mixed processing of this processing metal nuclear particle with the aforementioned macromolecule, its monomer, or oligomer.

[0015] this invention which attains many above-mentioned purposes is a toner for electrophotography characterized by the bird clapper again using the covering metal particle concerning the above-mentioned this invention.

[0016] this invention shows the metal pattern formation method characterized by forming a metal pattern on a base-material front face by heat-treating and removing the high-molecular-compound component contained in the covering metal particles which constitute the aforementioned toner after making the aforementioned toner for electrophotography adhere to a predetermined pattern on a base-material front face by electrophotography development using the toner for electrophotography which starts the above-mentioned this invention further.

[0017] this invention shows the metal pattern formation method which is a thing that the aforementioned base material is the green sheet of a ceramic, and the aforementioned heat-treatment is performed in the case of heating sintering of the green sheet concerned again.

[0018]

[Embodiments of the Invention] this invention is explained in detail based on an operation form below. The macromolecule covering metal particle concerning this invention is characterized by the macromolecule which comes to have the macromolecule enveloping layer which covers a metal nuclear particle and its outside surface, and constitutes the aforementioned macromolecule enveloping layer having combined with the metal nuclear-particle front face chemically.

[0019] For this reason, compatibility with the organic solvent, a resin, etc. is high, control of electrical properties, such as electric resistance, is [the macromolecule covering metal particle concerning this invention is easy to distribute, and] possible for it by controlling the amount of a covering macromolecule, and since the chemical bond of the covering macromolecule is carrying out to a metal nuclear particle, it has the mechanical strength which is equal also to processing of severe distribution etc., and can use it useful further in all the fields that use a metal particle.

[0020] As a metal nuclear particle set and used for manufacturing the macromolecule covering metal particle of this invention Although not limited especially, for example Gold, platinum, palladium, silver, The precious alloy which contains noble metals and these noble metals, such as a ruthenium, a rhodium, an osmium, and iridium, 50% or more, The alloy of base metal, such as iron, nickel, cobalt, copper, zinc, lead, aluminum, titanium, vanadium, chromium, manganese, a zirconium, molybdenum, an indium, antimony, and a tungsten, and these noble metals, and base metal etc. is mentioned.

[0021] in addition, when the macromolecule covering metal particle concerning this invention tends to be used as a toner for electrophotography so that it may mention later, and it is going to form conductor patterns, such as circuit wiring As a metal particle, copper, nickel, gold, silver, platinum, palladium, a ruthenium, It is desirable to use the matter in which right electrical conductivity is shown in the state of metals, such as molybdenum and a tungsten. Among these, it is desirable from it being easy for especially copper to carry out a chemical bond to a macromolecule that reactivity (complexing) with a mercapto compound which is mentioned later is also good, and finally [oxidation reduction is easy and].

[0022] In addition, when it is going to consider as an one-component-system toner, it is desirable to use the alloy of the metals in which the ferromagnetism of iron, nickel, cobalt, etc. is shown, or these metals.

[0023] Since it is what is influenced by the use of the macromolecule covering metal particle finally

obtained etc. as a particle size of such a metal nuclear particle, although it is not limited especially, it is desirable for 0.1-500 micrometers of volume mean particle diameters to be about 1-50 micrometers more preferably. Moreover, each particle is uniform and what has a sharp particle size distribution, and the thing the value of a number-average particle diameter / volume mean particle diameter specifically indicates properties, such as 1-3, to be are desirable.

[0024] In addition, per [which is finally obtained] covering metal particle, although the number of metal nuclear particles is usually one, they can also be made [two or more] if needed. Thus, what is necessary is to make the particle of a suitable size condense a particle during processing, and just to carry out on conditions which carry out high-molecular-compound processing of the obtained floc as it is, before performing covering processing of the nuclear particle by high molecular compound which is later mentioned in the mode using a nuclear particle two or more, for example to per last particle.

[0025] Moreover, such a metal nuclear particle can perform processing which removes a scaling layer if needed in advance of the processing in a mercapto compound which is mentioned later, and can be made into the state where it is easy to produce the chemical bond or complexing of a mercapto compound.

[0026] In order to make such a metal nuclear-particle front face carry out the chemical bond of the high molecular compound and to form an enveloping layer in it, the functional group or the structure which has a high molecular compound, reactivity, or compatibility is introduced into a metal nuclear-particle front face, and a metal nuclear-particle front face is made to combine this high molecular compound with it first using the reactivity of this the introduced functional group or the structure, and high molecular compound, and compatibility using a metal and the compound which performs complexing, for example, a mercapto compound which is mentioned later. In addition, it is also possible to use compounds, such as for example, various silane coupling agents and a titanate system coupling agent, and to introduce into a metal nucleus front face a high molecular compound, the functional group in which a chemical bond is possible, and the structure besides a mercapto compound.

[0027] As a mercapto compound which can be used in this invention A high molecular compound which has and mentions later at least one thiol group in which a metal nuclear-particle front face and a chemical bond (complexing) are possible, If it is the thing which has the functional group or the structure which has reactivity or compatibility, especially a polyfunctional mercapto compound Although not limited especially, for example 1, 6-dimethyl mercapto hexane, Dimercapto diethylether, 1, and 5- or 2, 7-dimercapto naphthalene, A 2 and 2-dimercapto diethyl sulfide, 2-dibutylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-phenylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-Ernie Reno -4, 6-dimercapto-S-triazine, The 2-phenoxy -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-diphenylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-benzylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-octyl amino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-arylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-cyclohexylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-morpholino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-t-buthylphenyl amino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-(p-methylamino) Ernie Reno -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-octadecylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-phenyl ethylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-phenyl benzylamino -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2-naphthoxy - 4, 6-dimercapto-S-triazine, the 2-methoxy -4, 6-dimercapto-S-triazine, The 2-thioglycol -4, 6-dimercapto-S-triazine, 2 and 4, 6-trimercapto-s-triazine, 1, 4-dimercapto - 2, 3-butanediol, 2, 5-dimercapto - 1, 3, 5-thiadiazole, Multiple-valued mercapto compounds or these alkali-metal salts, such as 3 and 4-dimercapto toluene Or an alkaline-earth-metal salt or 2, 4-dicyclohexylamino-6-mercapto-S-triazine, 2, 4-JIFENOKISHI-6-mercapto-S-triazine, 2, 4-diethoxy-6-mercapto-S-triazine, 2, 4-diphenyl-6-mercapto-S-triazine, 2-Ernie Reno-4-diphenylamino-6-mercapto-S-triazine, 2-Ernie Reno-4-octadecylamino-6-mercapto-S-triazine, Monochrome mercapto compounds, such as 2-Ernie Reno-4-phenoxy-6-mercapto-S-triazine, 2-Ernie Reno-4-naphthoxy-6-mercapto-S-triazine, and 2-dibutylamino-4-naphthoxy-6-mercapto-S-triazine, are mentioned. Among these, preferably, it is the triazine system compound which has a substitution thiol group, and is the triazine system compound which has two or three substitution thiol groups especially.

[0028] as the addition to the metal nuclear particle in the case of using such a mercapto compound -- the metal nuclear-particle 100 weight section -- receiving -- 0.0001 - 20 weight section -- it is 0.001 - 10 weight section preferably

[0029] the reaction of a metal nuclear particle and a mercapto compound -- for example, it is carried out by carrying out predetermined-time churning mixture so that a metal nuclear particle may be distributed in the solution which contains the specified quantity for a mercapto compound which was described above and the chemical bond (complexing) of the mercapto compound may be carried out on a metal particle front face

[0030] Thus, there are a method of using reactivity with the functional group which the mercapto compound concerned combined with the metal nucleus particle front face has as a method of covering a high molecular compound for the metal nucleus particle processed by the mercapto compound, and a method of using compatibility with the mercapto compound concerned. Covering processing with a high molecular compound distributes the metal particle processed by the mercapto compound, as described above in the solution which contains the matter which has a mercapto compound and reactivity concerned, or compatibility, for example, uses a reaction or compatibility, joins together and deposits a high molecular compound on a metal nuclear-particle front face, and it is performed by covering a metal nucleus particle with a high molecular compound uniformly.

[0031] In addition, the method of using reactivity with the functional group which a mercapto compound has, making carry out the chemical bond of the high molecular compound, and covering is most efficient method.

[0032] It is necessary to have the functional group or the structure introduced into the metal nuclear-particle front face as a result of processing a metal nuclear particle by the mercapto compound etc. as a macromolecule set and used for obtaining the covering metal particle of this invention, as described above, and reactivity or compatibility. If it is as the functional group concerned or the structure when a multiple-valued mercapto compound is used, for example, the thiol group which participated in the chemical bond with a metal nuclear particle can also be aimed at other substituents, a functional group, and an atomic group although the thiol group located in another grade is a main thing. Moreover, if it is when a monochrome mercapto compound is used, substituents other than the thiol group which the compound concerned had, a functional group, and an atomic group are applicable.

[0033] For example, it sets in the mode which has a thiol group as a functional group introduced into the metal nuclear-particle front face as a result of processing a metal nuclear particle by the mercapto compound. For example, the ring breakage addition reaction of a thiol group, and an epoxy group and an OKISA drine compounds machine, The substitution reaction of a thiol group and a halogen machine, the crosslinking reaction to the unsaturated bond of a thiol group, The ligation reaction of the thiol group which was produced according to the hydrogen abstraction reaction from the ethylene by the peroxide and which receives radically, Since it is possible to use the esterification reaction of a thiol group and a carboxyl group etc. for the chemical bond of a high molecular compound and a metal nuclear particle, as a high molecular compound which may be used Polymer which specifically has one or more epoxy groups or OKISA drine compounds machines in a molecule; A vinyl chloride, Polymer, such as vinyl bromide, a vinyl fluoride, a vinylidene chloride, and a fluoridation vinylidene, Halogen machine content polymer, such as a chlorination polyolefine and poly 4-fluoridation ethylene; Vinyl acetate, Ethylene, a propylene, styrene, a butadiene, an isoprene, acrylonitrile (meta), A homopolymer or copolymers, such as an acrylic ester, A fluororubber, (Meta) Chlorinated rubber, chloroprene rubber, EPIKURIRUHI drine compounds rubber, a polybutadiene, Rubber, such as a styrene butadiene rubber, a styrene isoprene rubber, acrylonitrile butadiene copolymerization rubber, polyisoprene rubber, and natural rubber, or an elastomer, other acrylic resins, a terephthalic-acid resin, a unsaturated polyester, etc. can be illustrated.

[0034] Moreover, if the high molecular compound which finally carried out the chemical bond to the metal nuclear particle can be formed, it is also possible to use a monomer or oligomer in reaction time.

[0035] Moreover, in case the metal nuclear particle processed by the mercapto compound etc., and the functional group introduced into the metal nuclear-particle front face by such processing and the macromolecule which has reactivity are made to react as described above, it is the purpose which promotes a reaction and it is also possible to add heating or a reaction accelerator.

[0036] As a reaction accelerator, when the functional group concerned is a thiol group, peroxides, such

as the acid acceptor of MgO, CaO, BaO, ZnO, CaCO₃, and BaCO₃ grade, a polyoxyethylene, an amine, quarternary ammonium salt, a benzothiazole sulfide, a SURUMIN amide, a benzoyl peroxide, and cumene peroxide, etc. can be used suitably.

[0037] Especially as thickness of an enveloping layer it is thin from the high molecular compound which it comes to combine with a metal nuclear particle chemically, although not limited, 0.1-50-micrometer about 0.3-30 micrometers are [in / the covering metal particle concerning this invention] more preferably suitable. In addition, control of electric resistance is possible by controlling the thickness of this enveloping layer, i.e., the amount of a high molecular compound.

[0038] Although control of the electric resistance which compatibility is high, distribution is easy and a metal has to various kinds of media is possible for the covering metal particle concerning this invention, and it can be used useful in various kinds of fields since it is what is excellent also in physical properties, such as a mechanical strength, as described above. For example, it can be especially used suitably as a toner particle in the case of applying a xerography and forming a conductor pattern called the electrode and wiring which are formed in a semiconductor integrated circuit, a wiring substrate, etc., or the metal encaustic pattern formed in an ornament board front face.

[0039] As it described above, although the prepared covering metal particle can be used as it is as such a toner particle, it is possible in additives, such as a charge control agent and a plasticizer, outside ** or to ** inner and to blend with a covering macromolecule layer if needed.

[0040] As a charge control agent, a Nigrosine, monoazo color, zinc, hexadecyl succinate, alkyl ester [of a naphthoic acid] or alkylamide, nitro-humic-acid, N, and N-tetramethyl diamine benzophenone, N, and N-tetramethyl benzidine, triazine, a salicylic-acid metal complex, etc. can be illustrated, for example.

[0041] Moreover, as a plasticizer, organic particles, such as non-subtlety particles, such as colloidal silica, a hydrophobic silica, a hydrophobic titania, a hydrophobic zirconia, and talc, other polystyrene beads, and an acrylic resin (meta) bead, etc. may be used, for example.

[0042] moreover, a case -- further -- various kinds -- it is also possible to blend a well-known coloring agent

[0043] As a substrate which has a request pattern formed of a toner so that it may mention later. Furthermore, a ceramic green sheet, Or it sets using a sintering ceramic sheet etc. in the mode which removes the organic component (high molecular compound) which heats further after fixing of a toner and is contained in a toner. From a viewpoint which raises the covering nature to the ceramics of the metal component (metal nuclear particle) of the toner after such organic component removal. A glass component called PbO-SiO₂-B₂O₃ and PbO-SiO₂-aluminum₂O₃-ZnO-PbO-ZnO-B [2O₃] etc. can also be allotted to a toner if needed.

[0044] Moreover, although it is not limited especially when using it as such a toner, it is desirable to make a surface-electrical-resistance value into 10¹¹-10¹³ohms / ** grade.

[0045] The formation method of the metal pattern using the toner for electrophotography concerning this invention is performed through the process of exposure, development, and an imprint like the usual xerography. That is, the electrophotography photosensitive layer on a sensitive plate is electrified, the negative of a request pattern is irradiated, is exposed, this light figure (electrostatic latent image) is formed on a photosensitive layer by static electricity electrification, and by the electrophotography developing-negatives method, a toner is made to adhere to this light figure section, and the visible image of a toner is formed on a photosensitive layer (development). Then, a substrate is stuck to the sensitive plate which comes to form the aforementioned visible image in a front face, and is heated, and by this, a toner is imprinted to a substrate and it is established.

[0046] Thus, the fixing picture of the predetermined pattern to which it was fixed on the substrate. Even when it remains as it is, when conductivity or metallic luster nature is shown and the substrate is constituted by the resin material inferior to thermal resistance etc. Although processing may be completed as it is, in order to consider as the metal layer which demonstrates the conductivity which was stably established by the substrate top and was excellent. It is desirable to heat-treat furthermore, and to perform processing which makes metal particles weld, while decomposing or combustion removing the high-molecular-compound component contained in the covering metal particle which constitutes the

aforementioned toner. The kind of metal kind with which the temperature in such heat-treatment was used for the covering metal particle, or although it cannot generally ***** since it is influenced by the kind of substrate used etc., when Cu, nickel, Ag, etc. are used as a metal nuclear particle, for example When the temperature of about 800-900 degrees C, Au, Pt, Pd, Ru, Mo, W, etc. are used, it is about 1500-1600 degrees C in temperature.

[0047] In the formation method of the metal pattern of this invention, a ceramic green sheet, i.e., a non-sintered ceramic sheet, can be used as a substrate.

[0048] A ceramic green sheet mixes a ceramic impalpable powder with a macromolecule binder, fabricates it in the shape of a sheet, by heat-treating, is calcinated and sintered and turns into a hard ceramic sheet. Although not limited especially as constituent material of a ceramic green sheet For example, an alumina, a silica, a zirconia, a mullite, a forsterite, Amorphous matter, such as oxides, such as a cordierite, and a multiple oxide, glass, alumimium nitride, The minerals powder or the end of minerals mixed powder it consists of a metal or alloys, such as nitrides, such as a silicon nitride, stainless steel, and a Stellite, etc. is made into the amount of main antibiotics. They are independent or the things which blend the binder which consists of mixture and are formed, such as an acrylic (meta) resin, a butyral system resin, a cellulose system resin, a polyvinyl alcohol system resin, an urethane system resin, a styrene-maleic-acid copolymerization resin, and a wax, at this.

[0049] It is also possible for especially the process of a green sheet not to be limited, either, and to fabricate the slurry which mixes the above minerals powder and binders uniformly with a ball mill etc. with a solvent, for example, is obtained in the shape of a sheet by extrusion molding etc., or for it to be obtained by drying, after casting on a high polymer film etc., and to add a sintering acid, a deflocculant, a plasticizer, lubricant, a defoaming agent, etc. if needed in this case.

[0050] In case it carries out heating sintering of the substrate concerned, i.e., the ceramic green sheet, after the toner which starts this invention on a substrate by the xerography at a predetermined pattern is established, as described above in using such a ceramic green sheet as a substrate, the organic component (high molecular compound) simultaneously contained in the fixing toner is also decomposed or combustion removed, and a desired metal pattern or a desired conductor pattern is formed.

[0051] in addition -- the case where gold, copper, palladium, gold, etc. are used as a metal nuclear particle of the covering metal particle used as the toner concerning this invention -- a conductor, although the thing of resistance extremely acquired for a low metal pattern is expectable In this case, sintering temperature is wanted to use combining a low thing comparatively as a ceramic green sheet used as a substrate when preventing deformation of the request pattern by too much melting of the metal at the time of sintering etc.

[0052] Although the crystallized glass which consists of an alumina and HOUKEI acid system glass ceramics, $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$, etc. are illustrated as ceramics in which such low temperature sintering is possible, for example, of course, it is not limited to these.

[0053] In addition, in the formation method of the metal patterning of this invention, it is not restricted to such a ceramic green sheet as a substrate, for example, a sintering ceramic sheet, various resin substrates, and various kinds of other things can be used.

[0054] The formation method of the metal pattern of this invention can be used for various kinds of uses. Conductor formation for example, it can set to the integrated-circuit manufacture by the ceramic laminated layers method using a ceramic green sheet which was described above as a substrate -- Conductor formation the conductor in the integrated-circuit manufacture using the sintering ceramic sheet -- it can set to formation, various kinds IC, or LSI package manufacture -- It is possible to use suitably in an accessories manufacture field called formation of an electronic-parts manufacture field called an electrode or circuit pattern formation on various element front faces etc. or the metal pattern to various substrate tops etc.

[0055]

[Example] hereafter, although an example explains this invention still more concretely, at all, boil this invention and it is not limited to these examples In addition, in the following publications, all the amounts (section) of each component are the weight sections.

[0056] While the copper particle 100 section of 6 micrometers of example 1 volume mean particle diameters was put into the solution which consists of the sulfuric-acid solution 50 section and the deionized water 100 section 1% and carried out uniform churning, it processed for 30 minutes.

[0057] Subsequently, the copper particle was made to sediment, sulfuric-acid solution was removed, the copper particle was rinsed enough, and, finally the methanol washed.

[0058] The reaction was performed in ordinary temperature (25 degrees C **5 degrees C) for 3 hours, having added the 1% methanol solution 300 of 2, 4, and 6-trimercapto-s-triazine section to this copper particle, and carrying out uniform churning.

[0059] Washing removal of the unreacted 2, 4, and 6-trimercapto-s-triazine was carried out with the methanol, and, finally it washed with toluene. The reaction was performed in ordinary temperature for 5 hours, having added the 25% toluene solution 40 of oxazoline machine content acrylic polymer (isopropenyl oxazoline / methyl meter chestnut rate / n-butyl acrylate =20/60/20, Mw=15,000) section, and the toluene 150 section to the copper particle processed by the mercapto compound, and carrying out uniform churning.

[0060] After it carried out washing removal of the unreacted polymer with toluene and the methanol finally washed, it dried with the 50-degree C air forced oven for 24 hours, and the copper particle (1) was obtained.

[0061] As a result of measuring the amount of polymer covering of the obtained copper particle (1) by Shimazu thermal-analysis system DTA-50 (high sensitivity TG) (Shimadzu make), the amount of polymer covering was 5.9%.

[0062] Moreover, as a result of measuring the mean particle diameter of a copper particle (1) by the coal tar multi-sizer II (coal tar company make), it was 6 or 8 micrometers of volume mean particle diameters.

[0063] Adding the methanol 15 section which dissolved the electrification control agent kaya charge N-1 (Nippon Kayaku make) 3 section in the copper particle 100 section covered with the polymer obtained by the same method as example 2 example 1, and kneading with a mortar, the methanol was evaporated and the copper particle was made to fix a charge control agent uniformly.

[0064] Thus, as a result of putting into the metal vessel grounded in the obtained copper particle (2) so that it may become smooth about a front face, carrying out forcible electrification by corona charge and measuring change of surface potential for 5 minutes, the electrification retention was very as good as 94%.

[0065] As a result of carrying out gesture mixture of the copper particle (2) 1 section at the silicon coat ferrite carrier 20 section and measuring the amount of electrifications by the blowing-off method, it was -8microc/g.

[0066] The picture was made to form in a ceramic green sheet with a size [A4] and a thickness of 25 micrometers with a commercial copying machine, using this copper particle (2) as a toner.

[0067] The temperature up of this ceramic green sheet was carried out to 900 degrees C by part for 0.5-degree-C/under reducing atmosphere, it held at this temperature for 2 hours, and baking and as a result of sintering, on the sintered ceramic sheet, the picture of a principal component had fixed [copper] firmly.

[0068] And the electric flow was checked by the arbitrary parts with which this picture is connected continuously.

[0069] In example of comparison 1 example 1, the copper particle (C1) was obtained by the same method as an example 1 except not performing processing by 2, 4, and 6-trimercapto-s-triazine.

[0070] In the obtained copper particle (C1), as a result of performing the same evaluation as an example 1, with a SEM photograph, most copper particles covered with polymer were not accepted.

[0071] Moreover, the amount of covering of polymer was 0.3%, and as a result of measuring electrification retention like an example 2, it was 8.4% of retention.

[0072] The copper particle (C2) was obtained by the same method as an example 1 except not adding the oxazoline machine content acrylic polymer of example of comparison 2 example 1.

[0073] In the obtained copper particle (C2), as a result of performing the same evaluation as an example

1, with a SEM photograph, most copper particles covered with polymer were not accepted.
[0074] Moreover, the amount of covering of polymer was 0.1%, and as a result of measuring electrification retention like an example 2, it was 9.1% of retention.

[0075]

[Effect of the Invention] As explained above, compatibility with the organic solvent or a resin is high, control of electrical properties, such as electric resistance, is [the covering metal particle concerning this invention is easy to distribute, and] possible for it by controlling the amount of a covering macromolecule, and since the chemical bond of the covering macromolecule is carried out to the metal nuclear particle, it has further the mechanical strength which can be equal also to processing of severe distribution etc. In all the fields that use a metal particle, it can be used useful, and in order to form a metal pattern or a conductor pattern especially, it can use suitably as a toner at the time of applying a xerography.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The covering metal particle characterized by the high molecular compound which comes to have the macromolecule enveloping layer which covers a metal nuclear particle and its outside surface, and constitutes the aforementioned macromolecule enveloping layer having combined with the metal nuclear-particle front face chemically.

[Claim 2] The covering metal particle according to claim 1 which is what is obtained by processing the aforementioned metal nuclear particle by the mercapto compound, and carrying out mixed processing of this processing metal nuclear particle with the aforementioned high molecular compound, its monomer, or oligomer.

[Claim 3] The toner for electrophotography characterized by the bird clapper using a covering metal particle according to claim 1 or 2.

[Claim 4] The metal pattern formation method characterized by forming a metal pattern on a base-material front face by heat-treating by electrophotography development using the toner for electrophotography according to claim 3 after making the aforementioned toner for electrophotography adhere to a predetermined pattern on a base-material front face, and removing the high-molecular-compound component contained in the covering metal particle which constitutes the aforementioned toner.

[Claim 5] The metal pattern formation method according to claim 4 which the aforementioned base material is the green sheet of a ceramic, and is that to which the aforementioned heat-treatment is performed in the case of heating sintering of the green sheet concerned.

[Translation done.]